

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**



PATENT  
81864.0024

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

In re application of:

Gouichi NISHIZAWA, et al.

Serial No: 10/675,230

Filed: September 29, 2003

For: R-T-B System Rare Earth Permanent  
Magnet

Art Unit: Not assigned

Examiner: Not assigned

I hereby certify that this correspondence is being deposited with the United States Postal Service with sufficient postage as first class mail in an envelope addressed to:

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450, on  
December 29, 2003

Date of Deposit

Rebecca L. Golden

Name

*Rebecca L. Golden* December 29, 2003

Signature

Date

**TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENTS**

Mail Stop Patent Application  
Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

Dear Sir:

Enclosed herewith is a certified copy of Japanese patent application No. 2002-287033 which was filed September 30, 2002 and Japanese patent application No. 2003-092891 which was filed March 28, 2003, from which priority is claimed under 35 U.S.C. § 119 and Rule 55.

Acknowledgment of the priority document(s) is respectfully requested to ensure that the subject information appears on the printed patent.

Respectfully submitted,

HOGAN & HARTSON L.L.P.

By: *Anthony J. Orler*

Anthony J. Orler

Registration No. 41,232

Attorney for Applicant(s)

Date: December 29, 2003

500 South Grand Avenue, Suite 1900  
Los Angeles, California 90071  
Telephone: 213-337-6700  
Facsimile: 213-337-6701

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年 9月30日  
Date of Application:

出願番号 特願2002-287033  
Application Number:  
[ST. 10/C]: [JP 2002-287033]

出願人 TDK株式会社  
Applicant(s):



2003年10月24日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井 康



【書類名】 特許願

【整理番号】 P-04421

【提出日】 平成14年 9月30日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01F 1/00

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 西澤 剛一

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 石坂 力

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 日高 徹也

【発明者】

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋一丁目13番1号 ティーディーケイ株式会社内

【氏名】 福野 亮

【特許出願人】

【識別番号】 000003067

【氏名又は名称】 ティーディーケイ株式会社

【代理人】

【識別番号】 100100077

【弁理士】

【氏名又は名称】 大場 充

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 085823

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 R-T-B系希土類永久磁石および磁石組成物

【特許請求の範囲】

【請求項1】  $R_2T_{14}B_1$ 相（ただし、RはYを含む希土類元素の1種または2種以上、TはFeまたはFeおよびCoを主体とする少なくとも1種以上の遷移金属元素）からなる主相と、

前記主相よりRを多く含む粒界相とを備え、

Cu、CoおよびRからなるグループの少なくとも一つの元素とZrとがともにリッチな領域を含む焼結体からなることを特徴とするR-T-B系希土類永久磁石。

【請求項2】 前記リッチな領域は前記粒界相中に存在することを特徴とする請求項1に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

【請求項3】 前記リッチな領域において、EPMAによるライン分析のプロファイルが、Cu、CoおよびRからなるグループの少なくとも一つの元素のピークとZrのピークとが一致することを特徴とする請求項1または2に記載のR-T-B系希土類永久磁石。

【請求項4】 前記焼結体中に含まれる酸素量が2000ppm以下であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載のR-T-B系希土類永久磁石。

【請求項5】 R: 28～33wt%、B: 0.5～1.5wt%、Al: 0.03～0.3wt%、Cu: 0.15wt%以下（0を含まず）、Zr: 0.05～0.2wt%、Co: 2wt%以下（0を含まず）、残部実質的にFeからなる組成を有することを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載のR-T-B系希土類永久磁石。

【請求項6】 R: 25～35wt%（ただし、RはYを含む希土類元素の1種または2種以上）、B: 0.5～4.5wt%、AlおよびCuの1種または2種: 0.02～0.5wt%、Zr: 0.03～0.25wt%、Co: 2wt%以下（0を含まず）、残部実質的にFeからなる組成を有する焼結体からなり、前記焼結体中におけるZrの分散度合いを示す変動係数（CV値）が130以

下であることを特徴とする R-T-B 系希土類永久磁石。

【請求項 7】 残留磁束密度 ( $B_r$ ) と保磁力 ( $H_{cJ}$ ) が、 $B_r + 0.1 \times H_{cJ}$  (無次元) が 15.2 以上の条件を満足することを特徴とする請求項 6 に記載の R-T-B 系希土類永久磁石。

【請求項 8】  $R_2T_{14}B_1$  相 (ただし、R は Y を含む希土類元素の 1 種または 2 種以上、T は Fe または Fe および Co を主体とする少なくとも 1 種以上の遷移金属元素) からなる主相と、前記主相より R を多く含む粒界相とを備える R-T-B 系希土類永久磁石を製造する際に用いられる磁石組成物であって、

R : 25 ~ 35 wt %、B : 0.5 ~ 4.5 wt %、Al および Cu の 1 種または 2 種 : 0.02 ~ 0.5 wt %、Zr : 0.03 ~ 0.25 wt %、Co : 2 wt % 以下 (0 を含まず)、残部実質的に Fe からなる組成を有し、

焼結によって得られる前記 R-T-B 系希土類永久磁石が 90 % 以上の角形比 ( $H_k/H_{cJ}$ ) を得るための焼結温度幅が 40 °C 以上であることを特徴とする磁石組成物。

【請求項 9】 前記磁石組成物は、主相形成用の合金と粒界相形成用の合金との混合物からなり、Zr は前記主相形成用の合金に含まれることを特徴とする請求項 8 に記載の磁石組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

#### 【発明の属する技術分野】

本発明は、希土類元素 (R)、Fe または Fe および Co を主体とする少なくとも 1 種以上の遷移金属元素 (T) およびホウ素 (B) を主成分とする磁気特性に優れた希土類永久磁石およびその製造方法に関するものである。

##### 【0002】

#### 【従来の技術】

希土類磁石の中でも R-T-B 系希土類永久磁石は、磁気特性に優れていること、主成分である Nd が資源的に豊富で比較的安価であることから、需要は年々、増大している。Nd-T-B 系磁石の磁気特性を向上するための研究開発も精力的に行われており、例えば、特開平 1-219143 号公報では、R-T-B

系希土類永久磁石に 0.02 ~ 0.5 at % の Cu を添加することにより、磁気特性の向上と熱処理条件を改善する報告がなされている。しかしながら、高性能磁石に要求されるような高磁気特性、具体的には高い保磁力 ( $H_c J$ ) および残留磁束密度 ( $B_r$ ) を得るには不十分であった。

ここで、焼結で得られる R-T-B 系希土類永久磁石の磁気特性は焼結温度に依存するところがある一方、工業的生産規模においては焼結炉内の全域で加熱温度を均一にすることは困難である。したがって、R-T-B 系希土類永久磁石において、焼結温度が変動しても所望する磁気特性を得ることが要求される。所望する磁気特性を得ることのできる温度範囲を焼結温度幅という。

#### 【0003】

R-T-B 系希土類永久磁石をさらに高性能化するためには、合金中の酸素量を低下させることが必要である。しかし、合金中の酸素量を低下させると焼結工程において異常粒成長が起こりやすく、角形比の悪い磁石となる。合金中の酸素が形成している酸化物が結晶粒の成長を抑制していたためである。

そこで磁気特性を向上する手段として、Cu を含有する R-T-B 系希土類永久磁石に新たな元素を添加する方法が検討されている。特開 2 0 0 0 - 2 3 4 1 5 1 号公報では、高い保磁力および残留磁束密度を得るために、Zr および／または Cr を添加する報告がなされている。

同様に特開 2 0 0 2 - 7 5 7 1 7 号公報では、Co、Al、Cu、それに Zr、Nb または Hf を含有する R-T-B 系希土類永久磁石中に微細な ZrB 化合物、NbB 化合物、または HfB 化合物（以下、M-B 化合物）を均一に分散して析出させることにより、焼結過程における磁石合金の粒成長を抑制し、磁気特性と焼結温度幅を改善する報告がなされている。

#### 【0004】

##### 【特許文献 1】

特開平 1 - 2 1 9 1 4 3 号公報（第 1 頁）

##### 【特許文献 2】

特開 2 0 0 0 - 2 3 4 1 5 1 号公報（第 1 頁）

##### 【特許文献 3】



特開 2002-75717 号公報 (第 1 頁)

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

特開 2002-75717 号公報に示される M-B 化合物によって焼結温度幅が拡大されている。例えば、特開 2002-75717 号公報に開示される実施例 3-1 では焼結温度幅が 20℃ であるが、量産炉などで高磁気特性を得るには、焼結温度幅をさらに広げることが望ましい。また十分広い適正焼結温度幅を得る為には、Zr 添加量を増やすことが有効であるが、それによって残留磁束密度は低下し、本来目的とする高特性は得られない。

そこで本発明は、磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ焼結温度幅を改善できる R-T-B 系希土類永久磁石を提供することを目的とする。また本発明は、そのような R-T-B 系希土類永久磁石を製造する方法を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】

近年、高性能な R-T-B 系希土類永久磁石を製造する場合、各種金属粉体や組成の異なる合金粉末を混合、焼結する混合法が主流となっている。この混合法は、典型的には、 $R_2T_{14}B$  系金属間化合物 (R は Y を含む希土類元素の 1 種または 2 種以上、T は Fe または Fe および Co を主体とする少なくとも 1 種以上の遷移金属元素) を主体とする主相形成用の合金と、主相間に存在する粒界相形成用の合金とを混合する。主相形成用の合金は希土類元素 R の含有量が相対的に低いために低 R 合金と呼ばれ、また粒界相形成用の合金は希土類元素 R の含有量が相対的に高いために高 R 合金と呼ばれることがある。

本発明者等は、混合法を用いて R-T-B 系希土類永久磁石を得る際に、Zr を低 R 合金に含有させると、得られた R-T-B 系希土類永久磁石へ Zr の分散性がよいことを確認した。Zr の分散性がよいことにより、より少ない Zr の含有量で異常粒成長を防止することが可能とする。

【0007】

本発明者等はまた、特定組成の R-T-B 系希土類永久磁石において、Zr が

特定の元素、具体的にはCu、Co、Ndとともに濃度の高い領域を形成していることを確認した。

本発明は以上の知見に基づくものであり、 $R_2T_{14}B_1$ 相（ただし、RはYを含む希土類元素の1種または2種以上、TはFeまたはFeおよびCoを主体とする少なくとも1種以上の遷移金属元素）からなる主相と、主相よりRを多く含む粒界相とを備え、Cu、CoおよびRからなるグループの少なくとも一つの元素とZrとがともにリッチな領域を含む焼結体からなることを特徴とするR-T-B系希土類永久磁石を提供する。

このR-T-B系希土類永久磁石において、Cu、CoおよびRからなるグループの少なくとも一つの元素とZrとがともにリッチな領域は粒界相中に存在することができる。

また、Cu、CoおよびRからなるグループの少なくとも一つの元素とZrとがともにリッチな領域において、EPMAによるライン分析のプロファイルが、Cu、CoおよびRからなるグループの少なくとも一つの元素のピークとZrのピークとが一致することがある。

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、焼結体中に含まれる酸素量が2000ppm以下と低酸素量の場合にその効果が顕著となる。

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、R:28~33wt%、B:0.5~1.5wt%、Al:0.03~0.3wt%、Cu:0.15wt%以下（0を含まず）、Zr:0.05~0.2wt%、Co:2wt%以下（0を含まず）、残部実質的にFeからなる組成により好適に実施することができる。

#### 【0008】

前述したように本発明は、焼結体中におけるZrの分散性を向上した点に特徴を有している。より具体的には、R:25~35wt%（ただし、RはYを含む希土類元素の1種または2種以上）、B:0.5~4.5wt%、AlおよびCuの1種または2種:0.02~0.5wt%、Zr:0.03~0.25wt%、Co:2wt%以下（0を含まず）、残部実質的にFeからなる組成を有する焼結体からなり、焼結体中におけるZrの分散度合いを示す変動係数（CV値）が130以下である。

以上のような組成および  $Zr$  の分散性を備えることにより、本発明の  $R-T-B$  系希土類永久磁石は、残留磁束密度 ( $B_r$ ) と保磁力 ( $H_{cJ}$ ) が、 $B_r + 0.1 \times H_{cJ}$  (無次元、以下同じ) が 15.2 以上という高特性を得ることができる。ただし、ここでの  $B_r$  の値は  $CGS$  系における  $kG$  表示の値であり、また  $H_{cJ}$  の値は  $CGS$  系における  $kOe$  表示の値である。

#### 【0009】

先に説明したように、本発明は焼結温度幅を改善している。焼結温度幅の改善効果は、焼結前の粉末（またはその成形体）の状態である磁石組成物が備えている。したがって本発明は、 $R_2T_{14}B_1$  相（ただし、 $R$  は  $Y$  を含む希土類元素の 1 種または 2 種以上、 $T$  は  $Fe$  または  $Fe$  および  $Co$  を主体とする少なくとも 1 種以上の遷移金属元素）からなる主相と、主相より  $R$  を多く含む粒界相とを備える  $R-T-B$  系希土類永久磁石を製造する際に用いられる磁石組成物としても提供される。この磁石組成物は、 $R: 25 \sim 35 \text{ wt} \%$ 、 $B: 0.5 \sim 4.5 \text{ wt} \%$ 、 $Al$  および  $Cu$  の 1 種または 2 種:  $0.02 \sim 0.5 \text{ wt} \%$ 、 $Zr: 0.03 \sim 0.25 \text{ wt} \%$ 、 $Co: 2 \text{ wt} \%$  以下（ $0$  を含まず）、残部実質的に  $Fe$  からなる組成を有する。そして、この磁石組成物は、焼結によって得られる  $R-T-B$  系希土類永久磁石の角形比 ( $H_k/H_{cJ}$ ) が 90% 以上となる焼結温度幅を  $40^\circ C$  以上とすることができる。

本発明の磁石組成物は、主相形成用の合金と粒界相形成用の合金との混合物からなる場合に、 $Zr$  を主相形成用の合金に含有させることが望ましい。 $Zr$  の分散性を向上させるために有効だからである。

#### 【0010】

本発明の  $R-T-B$  系希土類永久磁石は、 $R: 25 \sim 35 \text{ wt} \%$ 、 $B: 0.5 \sim 4.5 \text{ wt} \%$ 、 $Al$  および  $Cu$  の 1 種または 2 種:  $0.02 \sim 0.5 \text{ wt} \%$ 、 $Zr: 0.03 \sim 0.25 \text{ wt} \%$ 、 $Co: 2 \text{ wt} \%$  以下（ $0$  を含まず）、残部実質的に  $Fe$  からなる組成を有する焼結体からなる  $R-T-B$  系希土類永久磁石を製造する方法であって、 $R_2T_{14}B$  化合物を主体とし  $Zr$  を含む低  $R$  合金、 $R$  および  $T$  を主体とする高  $R$  合金を用意し、低  $R$  合金および高  $R$  合金を粉砕して粉砕粉末を得る粉砕工程と、粉砕工程で得られる粉末を成形し成形体を得る工程と、成形

体を焼結する焼結工程とを含む製造方法によって得ることができる。

この製造方法において、低R合金には、Zrに加えて、さらにCuおよびAlの1種または2種を含有させることが望ましい。

#### 【0011】

##### 【発明の実施の形態】

以下、本発明によるR-T-B系希土類永久磁石およびその製造方法について詳細に説明する。

#### 【0012】

##### <組織>

はじめに本発明の特徴であるR-T-B系希土類永久磁石の組織について説明する。

本発明において、焼結体組織中にZrが均一に分散していることが第1の特徴である。また本発明において、他の領域よりZr濃度の高い領域（Zrリッチ領域という）は、他の領域より特定の元素濃度の高い領域と重複する点が第2の特徴である。

第1の特徴は、より具体的には変動係数（本願明細書中でCV値と記す）で特定される。本発明では、ZrのCV値が130以下、望ましくは100以下、さらに望ましくは90以下となる。このCV値が小さいほど、Zrの分散度合いが高いことを示している。なお、よく知られているようにCV値は標準偏差を算術平均値で割った値（百分率）である。また、本発明におけるCV値は後述する実施例の測定条件により求められる値とする。

このようにZrの高い分散性はZrの添加方法に起因している。後述するように、本発明のR-T-B系希土類永久磁石は混合法で作成することができる。混合法は主相形成用の低R合金と粒界相形成用の高R合金とを混合するものであるが、Zrを低R合金に含有させると、高R合金に含有させた場合に比べて、その分散性が著しく向上するのである。

本発明によるR-T-B系希土類永久磁石は、Zrの分散の度合いが高いために、より少ない量のZrの添加によっても結晶粒の成長を抑制する効果を発揮することができる。

## 【0013】

次に、第2の特徴について説明する。本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、Zrリッチ領域では、①Cuがともにリッチである、②CuおよびCoがともにリッチである、③Cu、CoおよびNdがともにリッチである、ことが確認された。特にZrとCuとがともにリッチである割合が高く、ZrがCuと共に存在してその効果を発揮している。またNd、CoおよびCuは、ともに粒界相を形成する元素である。したがって、その領域のZrがリッチであることから、Zrは粒界相に存在すると判断される。

## 【0014】

ZrがCu、CoおよびNdと上記のような存在形態を示す理由については、定かではないが、以下のように考えている。

本発明によれば、焼結過程においてCu、NdおよびCoの1種または2種以上とZrとがともにリッチな液相が生成される。この液相は、通常のZrを含まない系における液相とは $R_2T_{14}B_1$ 結晶粒（化合物）に対する濡れ性が相違する。それが、焼結過程における粒成長の速度を鈍化させる要因となる。そのために粒成長の抑制および巨大異常粒成長粒の発生を防止できる。同時に、焼結温度幅を改善することが可能なために、容易に高磁気特性のR-T-B系希土類永久磁石を製造することができるようになった。

## 【0015】

Cu、NdおよびCoの1種または2種以上とZrとが共にリッチな粒界相を形成させることで、以上のような効果が得られる。このため焼結過程において固体状態で存在する場合（酸化物、ホウ化物等）よりも均一かつ微細に分散させることが可能となり、必要なZrの添加量を少なくでき、かつ主相比率を下げるような異相の生成を防ぐので、残留磁束密度（Br）等の磁気特性の減少が起らない、と推察される。

## 【0016】

## &lt;化学組成&gt;

次に、本発明によるR-T-B系希土類永久磁石の望ましい化学組成について説明する。ここでいう化学組成は焼結後における化学組成をいう。本発明による

R-T-B系希土類永久磁石は、後述するように混合法により製造することができるが、混合法に用いる低R合金および高R合金の各々については、製造方法についての説明中で触れることにする。

#### 【0017】

本発明の希土類永久磁石は、希土類元素(R)を25～35wt%含有する。

ここで、希土類元素は、Yを含む希土類元素(La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, YbおよびLu)の1種または2種以上である。希土類元素の量が25wt%未満であると、希土類永久磁石の主相となる $R_2T_{14}B_1$ 相の生成が十分ではなく軟磁性を持つ $\alpha-Fe$ などが析出し、保磁力が著しく低下する。一方、希土類元素が35wt%を超えると主相である $R_2T_{14}B_1$ 相の体積比率が低下し、残留磁束密度が低下する。また希土類元素が酸素と反応し、含有する酸素量が増え、これに伴い保磁力発生に有効なR-rich相が減少し、保磁力の低下を招くため、希土類元素の量は25～35wt%とする。望ましい希土類元素Rの量は28～33wt%、さらに望ましい希土類元素Rの量は29～32wt%である。

Ndは資源的に豊富で比較的安価であることから、希土類元素Rとしての主成分をNdとすることが好ましい。またDyは異方性磁界が大きく、保磁力を向上させる上で有効である。よって、希土類元素RとしてNdおよびDyを選択し、NdおよびDyの合計を25～33wt%とすることが望ましい。そして、この範囲において、Dyの量は0.1～8wt%が望ましい。Dyは、残留磁束密度および保磁力のいずれを重視するかによって上記範囲内においてその量を定めることが望ましい。つまり、高い残留磁束密度を得たい場合にはDy量を0.1～3.5wt%とし、高い保磁力を得たい場合にはDy量を3.5～8wt%とすることが望ましい。

#### 【0018】

また、本発明の希土類永久磁石は、ホウ素(B)を0.5～4.5wt%含有する。Bが0.5wt%未満の場合には高い保磁力を得ることができない。ただし、Bが4.5wt%を超えると残留磁束密度が低下する傾向がある。したがって、上限を4.5wt%とする。望ましいBの量は0.5～1.5wt%、さらに望

ましいBの量は0.8～1.2wt%である。

#### 【0019】

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、AlおよびCuの1種または2種を0.02～0.5wt%の範囲で含有することができる。この範囲でAlおよびCuの1種または2種を含有させることにより、得られる永久磁石の高保磁力化、高耐食性化、温度特性の改善が可能となる。Alを添加する場合において、望ましいAlの量は0.03～0.3wt%、さらに望ましいAlの量は0.05～0.25wt%である。また、Cuを添加する場合において、望ましいCuの量は0.15wt%以下（0を含まず）、さらに望ましいCuの量は0.03～0.08wt%である。

#### 【0020】

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、Zrを0.03～0.25wt%含有する。ZrはR-T-B系希土類永久磁石の磁気特性向上を図るために酸素含有量を低減する際に、焼結過程での結晶粒の異常成長を抑制する効果を発揮し、焼結体の組織を均一かつ微細にする。したがって、Zrは酸素量が低い場合にその効果が顕著になる。Zrの望ましい量は0.05～0.2wt%、さらに望ましい量は0.1～0.15wt%である。

#### 【0021】

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、その酸素量を2000ppm以下とする。酸素量が多いと非磁性成分である酸化物相が増大して、磁気特性を低下させる。そこで本発明では、焼結体中に含まれる酸素量を、2000ppm以下、望ましくは1500ppm以下、さらに望ましくは1000ppm以下とする。ただし、単純に酸素量を低下させたのでは、粒成長抑制効果を有していた酸化物相が減少し、焼結時に十分な密度上昇を得る過程で粒成長が容易に起こる。そこで、本発明ではZrを所定量添加する。

#### 【0022】

本発明のR-T-B系希土類永久磁石は、Coを2wt%以下（0を含まず）、望ましくは0.1～1.0wt%、さらに望ましくは0.3～0.7wt%含有する。CoはFeと同様の相を形成するが、キュリー温度の向上、粒界相の耐食性

向上に効果がある。

### 【0023】

#### <製造方法>

次に、本発明による R-T-B 系希土類永久磁石の好適な製造方法について説明する。

本実施の形態では、 $R_2T_{14}B$  を主体とする合金（低 R 合金）と、低 R 合金より R を多く含む合金（高 R 合金）とを用いて本発明に係る希土類永久磁石を製造する方法について示す。

### 【0024】

はじめに、原料金属を真空または不活性ガス、好ましくは Ar 雰囲気中で溶解し鑄造することにより、低 R 合金および高 R 合金を得る。原料金属としては、希土類金属あるいは希土類合金、純鉄、フェロボロン、さらにはこれらの合金等を使用することができる。得られたインゴットは、凝固偏析がある場合は必要に応じて溶体化処理を行なう。その条件は真空または Ar 雰囲気下、 $700 \sim 1500^\circ\text{C}$  の領域で 1 時間以上保持すれば良い。

本発明で特徴的な事項は、Zr を低 R 合金から添加するという点である。これは、<組織>の欄で説明したように、低 R 合金から Zr を添加することにより、焼結体中における Zr の分散性を向上することができるからである。低 R 合金には、希土類元素、T および B の他に、Cu および Al を含有させることができる。このとき低 R 合金は、 $R-Cu-Al-Zr-T(Fe)-B$  系の合金を構成する。また、高 R 合金には、希土類元素、T (Fe) および B の他に、Cu、Co および Al を含有させることができる。このとき高 R 合金は、 $R-Cu-Co-Al-T(Fe-Co)-B$  系の合金を構成する。

### 【0025】

低 R 合金および高 R 合金が作製された後、これらの各母合金は別々にまたは一緒に粉砕される。粉砕工程には、粗粉砕工程と微粉砕工程とがある。まず、各母合金の鑄塊を、それぞれ粒径数百  $\mu\text{m}$  程度になるまで粗粉砕する。粗粉砕は、スタンプミル、ジョークラッシャー、ブラウンミル等を用い、不活性ガス雰囲気中にて行なうことが望ましい。粗粉砕性を向上させるために、水素を吸蔵させた後



、粗粉碎を行なうことが効果的である。

粗粉碎工程後、微粉碎工程に移る。微粉碎は、主にジェットミルが用いられ、粒径数百  $\mu\text{m}$  程度の粗粉碎粉末が、平均粒径  $3 \sim 5 \mu\text{m}$  になるまで行われる。ジェットミルは、高圧の不活性ガス（例えば窒素ガス）を狭いノズルより開放して高速のガス流を発生させ、この高速のガス流により粗粉碎粉末を加速し、粗粉碎粉末同士の衝突やターゲットあるいは容器壁との衝突を発生させて粉碎する方法である。

#### 【0026】

微粉碎工程において低 R 合金および高 R 合金を別々に粉碎した場合には、微粉碎された低 R 合金粉末および高 R 合金粉末とを窒素雰囲気中で混合する。低 R 合金粉末および高 R 合金粉末の混合比率は、重量比で  $80:20 \sim 97:3$  程度とすればよい。低 R 合金および高 R 合金を一緒に粉碎する場合の混合比率も同様である。微粉碎時に、ステアリン酸亜鉛等の添加剤を  $0.01 \sim 0.3 \text{ wt} \%$  程度添加することにより、成形時に配向性の高い微粉を得ることができる。

次いで、低 R 合金粉末および高 R 合金粉末からなる混合粉末を、電磁石に抱かれた金型内に充填し、磁場印加によってその結晶軸を配向させた状態で磁場中成形する。この磁場中成形は、 $12 \sim 17 \text{ kOe}$  の磁場中で、 $0.7 \sim 1.5 \text{ t/cm}^2$  前後の圧力で行なえばよい。

#### 【0027】

磁場中成形後、その成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結する。焼結温度は、組成、粉碎方法、粒度と粒度分布の違い等、諸条件により調整する必要があるが、 $1000 \sim 1100^\circ\text{C}$  で  $1 \sim 5$  時間程度焼結すればよい。

焼結後、得られた焼結体に時効処理を施すことができる。この工程は、保磁力を制御する重要な工程である。時効処理を 2 段に分けて行なう場合には、 $800^\circ\text{C}$  近傍、 $600^\circ\text{C}$  近傍での所定時間の保持が有効である。 $800^\circ\text{C}$  近傍での熱処理を焼結後に行なうと、保磁力が増大するため、混合法においては特に有効である。また、 $600^\circ\text{C}$  近傍の熱処理で保磁力が大きく増加するため、時効処理を 1 段で行なう場合には、 $600^\circ\text{C}$  近傍の時効処理を施すとよい。

以上の組成および製造方法による本発明の希土類永久磁石は、残留磁束密度（

$B_r$ ) と保磁力 ( $H_c J$ ) が、 $B_r + 0.1 \times H_c J$  が 15.2 以上、さらには 15.4 以上という高い特性を得ることができる。

### 【0028】

#### 【実施例】

次に、具体的な実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明する。なお、以下では実施例 1～実施例 3 に分けて本発明による R-T-B 系希土類永久磁石を説明するが、用意した原料合金、各製造工程は共通するところがあるため、はじめにこの点について説明しておく。

#### 1) 原料合金

ストリップキャスティング法により、表 1 に示す 9 種類の合金を作成した。

### 【0029】

【表 1】

合金	(wt. %)
合金a1	低R合金 23.6Nd-6Pr-0.3Dy-1.1B-0.05Cu-0.2Al-bal.Fe
合金a2	Zr入り低R合金 23.6Nd-6Pr-0.3Dy-1.1B-0.05Cu-0.2Al-0.32Zr-bal.Fe
合金a3	Zr入り低R合金 15.7Nd-6Pr-8.1Dy-1.1B-0.05Cu-0.2Al-0.15Zr-bal.Fe
合金a4	Zr入り低R合金 23.9Nd-6Pr-1.1B-0.05Cu-0.2Al-0.15Zr-bal.Fe
合金a5	Zr入り低R合金(高Al) 23.6Nd-6Pr-0.3Dy-1.1B-0.05Cu-0.42Al-0.12Zr-bal.Fe
合金a6	Zr入り低R合金(Al無) 23.6Nd-6Pr-0.3Dy-1.1B-0.05Cu-0.12Zr-bal.Fe
合金b1	高R合金(B無) 40.6Nd-0.05Cu-5Co-0.2Al-bal.Fe
合金b2	Zr入り高R合金(B有) 40.6Nd-0.5B-0.05Cu-5Co-0.2Al-3.1Zr-bal.Fe
合金b3	高R合金(B, Al無) 40.6Nd-0.05Cu-5Co-bal.Fe

【0030】

## 2) 水素粉碎工程

室温にて水素を吸蔵させた後、Ar 雰囲気中で600℃×1時間の脱水素を行

なう、水素粉碎処理を行なった。

高磁気特性を得るために、本実験では焼結体酸素量を 2000 ppm 以下に抑えるために、水素処理（粉碎処理後の回収）から焼結（焼結炉に投入する）までの各工程の雰囲気、100 ppm 未満の酸素濃度に抑えてある。以後、無酸素プロセスと称す。

### 【0031】

#### 3) 粉碎工程

通常、粗粉碎と微粉碎による 2 段粉碎を行っているが、粗粉碎工程を無酸素プロセスで行なうことができなかったため、本実施例では粗粉碎工程を省いている。

微粉碎を行なう前に粉碎助剤を混合する。粉碎助剤は、特に限定はないが、本実施例ではステアリン酸亜鉛を 0.05～0.1% 混合した。粉碎助剤の混合は、例えばナウターミキサー等により 5～30 分間ほど行なう程度でよい。

その後、気流式粉碎機を用いて微粉碎を行なう。本実験ではジェットミルを用いて微粉碎を行なった。合金粉末が気流式粉碎機により平均粒径 3～6  $\mu\text{m}$  程度まで微粉碎を行なった。本実験では、平均粒径が 4  $\mu\text{m}$  と 5  $\mu\text{m}$  の 2 種類の粉碎粉を作製した。

当然ながら、粉碎助剤の混合工程と微粉碎工程は、ともに無酸素プロセスで行っている。

### 【0032】

#### 4) 配合工程

実験を効率よく行なうために、数種類の微粉碎粉を調合し、所望の組成（特に Zr 量）となるように混合する場合がある。この場合の混合も、例えばナウターミキサー等により 5～30 分間ほど行なう程度でよい。

無酸素プロセスで行なうことが望ましいが、焼結体酸素量を微増させる場合、本工程にて、成形用微粉末の酸素量を調整する。例えば、組成や平均粒径が同一の微粉末を用意し、100 ppm 以上の含酸素雰囲気に数分から数時間放置することで、数千 ppm の微粉末が得られる。これら 2 種類の微粉末を無酸素プロセス中で混合することで、酸素量の調整を行っている。実施例 1 は、上記方法にて

各永久磁石を作製した。

### 【0033】

#### 5) 成形工程

得られた微粉末を磁場中にて成形する。具体的には、微粉末を電磁石に抱かれた金型内に充填し、磁場印加によってその結晶軸を配向させた状態で磁場中成形する。この磁場中成形は、12～17 kOe の磁場中で、 $0.7 \sim 1.5 \text{ t/cm}^2$  前後の圧力で行なえばよい。本実験では15 kOe の磁場中で $1.2 \text{ t/cm}^2$  の圧力で成形を行い、成形体を得た。本工程も無酸素プロセスにて行なった。

### 【0034】

#### 6) 焼結、時効工程

この成形体を真空中において1010～1150℃で4時間焼結した後、急冷した。次いで得られた焼結体に800℃×1時間と550℃×2.5時間（ともにAr雰囲気中）の2段時効処理を施した。

### 【0035】

#### （実施例1）

表1に示す合金を用いて表2および表3に示す最終組成となるように配合した後に、水素粉砕処理後、ジェットミルにて平均粒径 $5.0 \mu\text{m}$ に微粉砕した。なお、用いた原料合金の種類も表2および表3に記載してある。その後磁場中成形した後に、1050℃と1070℃で焼結し、得られた焼結体に2段時効処理を施した。

### 【0036】

【表 2】

No.	最終組成 (wt. %)	酸素量 (ppm)	低R合金	高R合金	焼結温度	Br (kg)	HcJ (kOe)	Hk/HcJ (%)	Br+0.1 × HcJ
1	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co	1210	合金a1	合金b1	1070°C	13.91	12.59	38	15.17
2	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.01Zr	1290				13.94	13.28	57	15.27
3	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.02Zr	1160				13.95	13.29	79	15.28
4	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.03Zr	1360				13.96	13.34	96	15.29
5	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.05Zr	1090	合金a1 + 合金a2	合金b1		13.96	13.33	96	15.29
6	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.10Zr	1190				13.97	13.31	96	15.30
7	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.20Zr	1110				13.99	13.64	97	15.35
8	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.25Zr	1320				13.94	13.75	97	15.32
9	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.30Zr	1240				13.85	13.85	98	15.24
10	Fe-24.8Nd-5.5Pr-0.3Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.05Zr	1350				13.89	13.32	63	15.22
11	Fe-24.8Nd-5.5Pr-0.3Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.10Zr	1400		合金b1 + 合金b2		13.84	13.43	95	15.18
12	Fe-24.8Nd-5.5Pr-0.3Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.20Zr	1170	合金a1			13.78	13.56	97	15.14
13	Fe-24.8Nd-5.5Pr-0.3Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.25Zr	1220				13.71	13.71	98	15.08
14	Fe-24.8Nd-5.5Pr-0.3Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.30Zr	1310				13.62	13.88	98	15.01
15	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co	1888	合金a1	合金b1		13.89	11.44	54	15.03
16	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.10Zr	1820	合金a1 + 合金a2			13.97	12.33	97	15.20
17	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.20Zr	1920		合金b1		13.98	12.58	97	15.24
18	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.25Zr	1870				13.93	12.81	98	15.21
19	Fe-24.8Nd-5.5Pr-0.3Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.10Zr	1800		合金b1 + 合金b2		13.81	12.39	96	15.05
20	Fe-24.8Nd-5.5Pr-0.3Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.20Zr	1960	合金a1			13.75	12.55	97	15.01

合金a1: 低R合金、合金a2: Zr入り低R合金  
 合金b1: 高R合金(B無)、合金b2: Zr入り高R合金(B有)

【 0 0 3 7 】

【表 3】

No.	最終組成 (wt. %)	酸素量 (ppm)	低R合金	高R合金	焼結温度	Br (kg)	HcJ (kOe)	Hk/HcJ (%)	Br+0.1 x HcJ
21	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co	1210	合金a1	合金b1	1050°C	13.94	13.24	86	15.26
22	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.01Zr	1260				13.94	13.23	91	15.26
23	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.02Zr	1180				13.95	13.19	94	15.27
24	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.03Zr	1360	合金a1 + 合金a2	合金b1		13.94	13.19	94	15.26
25	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.05Zr	1110				13.94	13.23	95	15.26
26	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.10Zr	1170				13.94	13.28	95	15.27
27	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.20Zr	1200				13.91	13.55	95	15.27
28	Fe-25.0Nd-5.4Pr-0.3Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.05Zr	1300		合金b1 + 合金b2		13.88	12.96	96	15.18
29	Fe-24.8Nd-5.5Pr-0.3Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.10Zr	1370	合金a1			13.85	12.76	97	15.13
30	Fe-24.8Nd-5.5Pr-0.3Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.20Zr	1250				13.68	12.58	98	14.94
31	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.01Al-0.5Co-0.10Zr	1220				14.15	11.20	95	15.27
32	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.03Al-0.5Co-0.10Zr	1310				14.14	12.49	96	15.39
33	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.05Al-0.5Co-0.10Zr	1140	合金a5 + 合金a6	合金b1 + 合金b3		14.13	12.60	95	15.39
34	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.3Al-0.5Co-0.10Zr	1180				13.87	13.27	97	15.20
35	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.4Al-0.5Co-0.10Zr	1230				13.61	13.00	96	14.91

合金a1: 低R合金、合金a2: Zr入り低R合金、合金a5: Zr入り低R合金(高Al)、合金a6: Zr入り低R合金(Al無)  
 合金b1: 高R合金(B無)、合金b2: Zr入り高R合金(B有)、合金b3: 高R合金(B、Al無)



## 【0038】

得られたR-T-B系希土類永久磁石について、残留磁束密度 ( $B_r$ )、保磁力 ( $H_{cJ}$ ) および角形比 ( $H_k/H_{cJ}$ ) をB-Hトレーサにより測定した。なお、 $H_k$ は磁気ヒステリシスループの第2象限において、磁束密度が残留磁束密度の90%になるときの外部磁界強度である。その結果を表2および表3に併記した。また、図1には焼結温度が1070℃のときのZr添加量と磁気特性の関係を示すグラフを、図2には焼結温度が1050℃のときのZr添加量と磁気特性の関係を示すグラフを示している。なお、焼結体中の酸素量を測定した結果を表2および表3に併記した。表2において、No.1~14は酸素量が1000~1500ppmの範囲に、またNo.15~20は1500~2000ppmの範囲にある。また、表3においては、No.21~35の全てがその酸素量が1000~1500ppmの範囲にある。

## 【0039】

表2において、No.1はZrを含まない材料である。また、No.2~9は低R合金からZrを添加した材料、No.10~14は高R合金からZrを添加した材料である。図1のグラフにおいて、低R合金からZrを添加した材料には低R合金添加と、また高R合金からZrを添加した材料には高R合金添加と表示している。なお、図1は表2中の1000~1500ppmと酸素量が低い材料について示したものである。

## 【0040】

表2および図1より、1070℃の焼結では、Zrを添加しないNo.1による永久磁石は保磁力 ( $H_{cJ}$ ) および角形比 ( $H_k/H_{cJ}$ ) がともに低いレベルにある。この材料の組織を観察したところ、異常粒成長による粗大化した結晶粒子が確認された。

高R合金添加による永久磁石は、95%以上の角形比 ( $H_k/H_{cJ}$ ) を得るために0.1%のZrを添加する必要がある。これ未満のZr添加量による永久磁石は、異常粒成長が確認された。また、例えば図3(b)に示すように、EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) による元素マッピング観察により、同一箇所においてBとZrとが観察されたことから、ZrB化合物が形成されてい

るものと推測される。Zrの添加量を0.2%まで増やしていくと、表2および図1に示すように残留磁束密度(B<sub>r</sub>)の低下が無視できなくなる。

#### 【0041】

以上に対して、低R合金添加による永久磁石は、0.03%のZrの添加で95%以上の角形比(H<sub>k</sub>/H<sub>cJ</sub>)を得ることができる。そして、組織観察によると、異常粒成長は確認されなかった。また、0.03%以上のZrの添加によっても、残留磁束密度(B<sub>r</sub>)および保磁力(H<sub>cJ</sub>)の低下が認められないため、より高温域での焼結、粉碎粒径の微細化、低酸素雰囲気等の条件下の製造によっても高特性を得ることが可能となる。ただし、低R合金添加による永久磁石であっても、Zr添加量を0.30wt%まで増加させると、Zr無添加永久磁石よりも残留磁束密度(B<sub>r</sub>)が低くなる。したがって、低R合金の場合であっても、Zrは0.25wt%以下の添加量とすることが望ましい。高R合金添加による永久磁石と同様にEPMaによる元素マッピング観察において、低R合金添加の永久磁石は、例えば図3(a)に示すように、BとZrとを同一箇所において観察することができなかった。

酸素量と磁気特性との関係について着目すると、表2および表3より、酸素量を2000ppm以下にすることで高い磁気特性が得られることが分かる。そして、表2のNo.6~8とNo.16~18との比較、No.11~12とNo.19~20との比較により、酸素量を1500ppm以下にした場合には、保磁力(H<sub>cJ</sub>)が増加して好ましいことが分かる。

#### 【0042】

次に、表3および図2より、Zrを添加しないNo.21は焼結温度が1050℃の場合であっても角形比(H<sub>k</sub>/H<sub>cJ</sub>)が86%と低い。この永久磁石も、その組織中に異常粒成長が確認された。

高R合金添加による永久磁石(No.28~30)は、Zrの添加により角形比(H<sub>k</sub>/H<sub>cJ</sub>)は向上するが、Zr添加量を増やすと残留磁束密度(B<sub>r</sub>)の低下が大きくなる。

これに対して、低R合金添加による永久磁石(No.22~27)は、角形比(H<sub>k</sub>/H<sub>cJ</sub>)の向上がなされる一方で、残留磁束密度(B<sub>r</sub>)の低下はほと

んどない。

表3中のNo. 31～35は、Al量を変動させている。これら永久磁石の磁気特性から、Al量を増加させることにより保磁力 ( $H_c J$ ) を向上できることがわかる。

#### 【0043】

表2および表3には、 $B_r + 0.1 \times H_c J$ の値を記載している。低R合金からZrを添加した永久磁石は、 $B_r + 0.1 \times H_c J$ 値がZrの添加量にかかわらず15.2以上を示していることがわかる。

#### 【0044】

表2中のNo. 5、6、7、10、11および12の永久磁石について、EPMAによる元素マッピングの結果から、解析画面におけるZrの分散性をCV値（変動係数）にて評価した。なお、CV値は、全分析点の標準偏差を全分析点の平均値で割った値（百分率）であり、この値が小さいほど分散性が優れていることを示す。また、EPMAは日本電子（株）製のJ CMA 733（分光結晶にPET（ペンタエリトリートール）を使用）を用い、測定条件を以下のとおりとした。その結果を図4に示す。図4より、低R合金からZrを添加した永久磁石（No. 5、6および7）は、高R合金からZrを添加した永久磁石（No. 10、11および12）に比べてZrの分散性が優れることがわかる。ちなみに、各永久磁石のZrのCV値は以下のとおりである。

No. 5 = 72、No. 6 = 78、No. 7 = 101

No. 10 = 159、No. 11 = 214、No. 12 = 257

このように、低R合金からZrを添加することによる良好な分散性が、少量のZr添加で結晶粒の異常成長抑制効果を発揮する原因とみられる。

#### 【0045】

加速電圧: 20 kV

照射電流:  $1 \times 10^{-7} A$

照射時間: 150 msec / 点

測定点: X → 200ポイント (0.15  $\mu m$  ステップ)

Y → 200ポイント (0.146  $\mu m$  ステップ)

範囲：3 0 . 0  $\mu$  m  $\times$  3 0 . 0  $\mu$  m

倍率：2 0 0 0 倍

【0 0 4 6】

(実施例 2)

表 1 の合金 a 1、合金 a 2、合金 a 3 および合金 b 1 を用いて表 4 に示す最終組成となるように配合した後に、水素粉碎処理後、ジェットミルにて平均粒径 4 . 0  $\mu$  m に微粉碎した。その後磁場中成形し、1 0 1 0 ~ 1 1 0 0  $^{\circ}$ C の各温度で焼結し、得られた焼結体に 2 段時効処理を施した。

【0 0 4 7】

【表 4】

No.	最終組成 (wt. %)	酸素量 (ppm)	焼結温度	Br (kG)	HcJ (kOe)	Hk/HcJ (%)	Br+0.1×HcJ
36	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co	680	1010°C	14.03	11.68	87	15.20
37			1030°C	14.05	13.92	88	15.44
38			1050°C	14.13	12.64	29	15.39
39			1060°C	14.08	5.53	22	14.63
40	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.05Zr	670	1010°C	14.00	12.84	90	15.29
41			1030°C	14.03	14.17	92	15.44
42			1050°C	14.09	14.37	90	15.53
43			1060°C	14.04	14.00	53	15.44
44	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.08Zr	870	1010°C	14.06	12.76	91	15.33
45			1030°C	14.05	14.61	90	15.51
46			1040°C	14.16	14.59	94	15.62
47			1050°C	14.14	14.61	95	15.60
48			1060°C	14.16	14.60	95	15.62
49			1070°C	14.17	14.60	93	15.63
50			1090°C	14.18	13.51	44	15.53
51	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.11Zr	700	1010°C	14.03	12.85	88	15.31
52			1030°C	14.10	14.67	92	15.57
53			1040°C	14.13	14.66	95	15.59
54			1050°C	14.15	14.71	95	15.62
55			1060°C	14.15	14.69	97	15.62
56			1070°C	14.09	14.61	97	15.55
57			1090°C	14.08	14.49	97	15.53
58			1150°C	14.01	0.11	14	14.02
59	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.15Zr	740	1010°C	14.04	12.85	86	15.32
60			1030°C	14.13	14.72	93	15.60
61			1040°C	14.09	14.77	95	15.57
62			1050°C	14.14	14.79	95	15.62
63			1060°C	14.14	14.72	97	15.61
64			1070°C	14.07	14.66	99	15.53
65			1090°C	14.02	14.51	99	15.47
66			1150°C	14.00	0.50	27	14.05
67	Fe-24.9Nd-5.4Pr-0.4Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.18Zr	810	1010°C	13.98	12.81	87	15.26
68			1030°C	14.07	14.67	93	15.54
69			1040°C	14.13	14.80	95	15.61
70			1050°C	14.05	14.72	96	15.52
71			1060°C	14.18	14.78	97	15.65
72			1070°C	14.03	14.76	98	15.51
73			1090°C	14.08	14.63	98	15.54
74			1100°C	14.01	14.45	98	15.46
75			1150°C	14.04	1.75	41	14.22

【0048】

得られたR-T-B系希土類永久磁石について、残留磁束密度 (Br)、保磁力 (HcJ) および角形比 (Hk/HcJ) をB-Hトレーサにより測定した。また、Br+0.1×HcJ値を求めた。その結果を表4に併記した。また、図5に焼結温度と各磁気特性の関係を示すグラフを示している。

【0049】

実施例2では、高磁気特性を得るために、無酸素プロセスにより焼結体の酸素量を600~900ppmと低減し、かつ粉碎粉末の平均粒径を4.0μmと微

細なものとした。したがって、焼結過程における異常粒成長が生じやすくなっている。そのため、Zrを添加しない永久磁石（表4 No. 36～39、図5中でZr-freeと表記）は、1030℃で焼結した場合以外は磁気特性が極めて低い値となっている。もっとも、1030℃においても角形比（ $H_k/H_{cJ}$ ）が88%と90%に達していない。

#### 【0050】

磁気特性のなかで角形比（ $H_k/H_{cJ}$ ）が異常粒成長による低下傾向が最も早く現れる。つまり、角形比（ $H_k/H_{cJ}$ ）は異常粒成長の傾向を把握することのできる一指標となる。そこで、90%以上の角形比（ $H_k/H_{cJ}$ ）が得られた焼結温度域を、焼結温度幅と定義すると、Zrを添加しない永久磁石は焼結温度幅が0である。

以上に対して低R合金添加による永久磁石は、相当の焼結温度幅を有している。Zrを0.05%添加した永久磁石（表4 No. 40～43）では、1010～1050℃において90%以上の角形比（ $H_k/H_{cJ}$ ）を得ている。つまり、Zrを0.05%添加した永久磁石の焼結温度幅は40℃である。同様に、Zrを0.08%添加した永久磁石（表4 No. 44～50）、Zrを0.11%添加した永久磁石（表4 No. 51～58）およびZrを0.15%添加した永久磁石（表4 No. 59～66）の焼結温度幅は60℃、Zrを0.18%（表4 No. 67～75）添加した永久磁石の焼結温度幅は70℃である。

#### 【0051】

次に、表4中のNo. 37（1030℃焼結、Zr無添加）、No. 39（1060℃焼結、Zr無添加）、No. 43（1060℃焼結、Zr 0.05%添加）およびNo. 48（1060℃焼結、Zr 0.08%添加）の各永久磁石の破断面をSEM（走査型電子顕微鏡）により観察した組織写真を図6に示す。また、各永久磁石の $4\pi I-H$ 曲線を図7に示している。

#### 【0052】

No. 37のようにZrを添加しないと異常粒成長しやすく、図6に示すように若干粗大化した粒子が観察される。No. 39のように焼結温度が1060℃と高くなると、異常粒成長が顕著となる。図6に示すように100 $\mu m$ 以上に粗

大化した結晶粒子の析出が目立つ。Zrを0.05%添加したNo.43は、図6に示すように粗大化した結晶粒子の発生数を抑えることができる。Zrを0.08%添加したNo.48は、図6に示すように1060℃焼結でも微細かつ均一な組織が得られ、異常粒成長は観察されなかった。組織中に100 $\mu$ m以上に粗大化した結晶粒子は観察されなかった。

#### 【0053】

次に、図7を参照すると、No.48のように微細かつ均一な組織に対し、No.43のように100 $\mu$ m以上の粗大化した結晶粒子が発生すると、最初に角形比( $H_k/H_{cJ}$ )が低下する。ただし、この段階では残留磁束密度( $B_r$ )および保磁力( $H_{cJ}$ )の低下は見られない。次に、No.39に示すように、異常粒成長が進展して100 $\mu$ m以上の粗大化した結晶粒子が多くなると、角形比( $H_k/H_{cJ}$ )が大幅に劣化するとともに、保磁力( $H_{cJ}$ )が低下する。しかし、残留磁束密度( $B_r$ )の低下は始まっていない。

#### 【0054】

次に、表4中のNo.70の永久磁石についてEPMAによる解析を行なった。図8にB、Al、Cu、Zr、Co、Nd、FeおよびPrの各元素のマッピング像(30 $\mu$ m $\times$ 30 $\mu$ m)を示している。図8に示したマッピング像のエリア内における上記各元素についてライン分析を行なった。ライン分析は、2つの異なるラインについて行なった。一方のライン分析プロファイルを図9に、また他方のライン分析プロファイルを図10に示す。

#### 【0055】

図9に示すように、Zr、CoおよびCuのピーク位置が一致している箇所(○)、ZrおよびCuのピークが一致している箇所(△、×)がある。また、図10においても、Zr、CoおよびCuのピーク位置が一致している箇所(□)が観察される。このように、Zrがリッチな領域においては、Coおよび/またはCuもリッチになっている。また、このZrがリッチな領域は、NdがリッチでかつFeがプアな領域と重なっていることから、Zrは永久磁石中の粒界相に存在していることがわかる。

以上のように、No.70の永久磁石は、Co、CuおよびNdの1種または

2種以上と、Zrとがともにリッチな領域を含む粒界相を生成している。なお、ZrとBが化合物を形成している形跡は見当たらなかった。

EPMAの解析に基づいて、Cu、CoおよびNdのリッチな領域が、各々Zrのリッチな領域と一致する頻度を求めた。その結果、Cuがリッチな領域は94%の確率でZrと共にリッチな領域とが一致することがわかった。同様に、Coは65.3%、Ndは59.2%であった。

#### 【0056】

図11は、実施例2におけるZr添加量、焼結温度および角形比( $H_k/H_{cJ}$ )の関係を示すグラフである。

図11より、Zrを添加することにより、焼結温度幅が広がることおよび90%以上の角形比( $H_k/H_{cJ}$ )を得るためには0.03%以上のZrの添加が必要であることがわかる。さらに、95%以上の角形比( $H_k/H_{cJ}$ )を得るためには0.08%以上のZrの添加が必要であることがわかる。

#### 【0057】

(実施例3)

表1の合金a1～合金a4および合金b1を用いて表5に示す最終組成となるように配合した以外は実施例2と同様のプロセスによりR-T-B系希土類永久磁石を得た。この永久磁石の含有酸素量は1000ppm以下であり、また焼結体組織を観察したところ、100 $\mu$ m以上の粗大化した結晶粒子は確認されなかった。この永久磁石について、実施例1と同様に残留磁束密度( $B_r$ )、保磁力( $H_{cJ}$ )および角形比( $H_k/H_{cJ}$ )をB-Hトレーサにより測定した。また、 $B_r + 0.1 \times H_{cJ}$ 値を求めた。その結果を表5に併記した。

#### 【0058】

【表5】



No.	最終組成 (wt. %)	低 R 合金	高 R 合金	焼結温度	Br (kG)	HcJ (kOe)	Hk/HcJ (%)	B+0.1 × HcJ	
76	Fe-25.0Nd-5.3Pr-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.13Zr	合金a4	合金b1	1060℃	14.42	12.62	98	15.68	
77	Fe-23.2Nd-5.4Pr-2.1Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.13Zr			1070℃	13.68	17.3	97	15.41	
78	Fe-20.6Nd-5.4Pr-4.7Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.13Zr	合金a1+合金a2+合金a3			13.19	23.23	98	15.51	
79	Fe-19.0Nd-5.3Pr-7.2Dy-1B-0.05Cu-0.2Al-0.5Co-0.13Zr			1090℃	12.37	30.51	94	15.42	

合金 a1: 低 R 合金、合金 a2: Zr 入り低 R 合金、合金 a3: Zr 入り低 R 合金、合金 a4: Zr 入り低 R 合金  
合金 b1: 高 R 合金(B 無)

## 【0059】

実施例3は、 $D_y$ 量による磁気特性の変動を確認すること目的の一つとして行なった。表5より $D_y$ 量が増加するにつれて保磁力 ( $H_c J$ ) が高くなることがわかる。一方で、いずれの永久磁石も  $15.4$  以上の  $B_r + 0.1 \times H_c J$  値が得られている。これは、本発明による永久磁石が、所定の保磁力 ( $H_c J$ ) を確保しつつ、高いレベルの残留磁束密度 ( $B_r$ ) も得ることができることを示している。

## 【0060】

## 【発明の効果】

以上説明したように、本発明によれば、 $Z_r$ を添加することにより、焼結時の異常粒成長を抑制することができる。そのために、酸素量低減等のプロセスを採用したときにも角形比の低減を抑制することができる。特に、本発明では、分散性よく $Z_r$ を焼結体中に存在させることができるため、異常粒成長を抑制するための $Z_r$ 量を低減できる。したがって、残留磁束密度等の他の磁気特性の劣化を最小限に抑えることができる。さらに本発明によれば、 $40^\circ\text{C}$ 以上の焼結温度幅を確保することができるため、加熱温度ムラが生じやすい大型の焼結炉を用いた場合でも、安定して高い磁気特性を有するR-T-B系希土類永久磁石を容易に得ることができる。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1 (焼結温度  $1070^\circ\text{C}$ ) における残留磁束密度 ( $B_r$ )、保磁力 ( $H_c J$ ) および角形比 ( $H_k/H_c J$ ) と  $Z_r$ 添加量との関係を示すグラフである。

【図2】 実施例1 (焼結温度  $1050^\circ\text{C}$ ) における残留磁束密度 ( $B_r$ )、保磁力 ( $H_c J$ ) および角形比 ( $H_k/H_c J$ ) と  $Z_r$ 添加量との関係を示すグラフである。

【図3】 実施例1によるR-T-B系希土類永久磁石のEPMA元素マッピング像である。

【図4】 実施例1によるR-T-B系希土類永久磁石における $Z_r$ の添加方法、 $Z_r$ の添加量および $Z_r$ のCV値 (変動係数) との関係を示すグラフであ

る。

【図 5】 実施例 2 における残留磁束密度 ( $B_r$ )、保磁力 ( $H_c J$ ) および角形比 ( $H_k / H_c J$ ) と  $Zr$  添加量との関係を示すグラフである。

【図 6】 実施例 2 の No. 37、No. 39、No. 43 および No. 48 の各永久磁石の破断面を SEM (走査型電子顕微鏡) により観察した組織写真である。

【図 7】 実施例 2 の No. 37、No. 39、No. 43 および No. 48 の各永久磁石の  $4\pi I - H$  曲線である。

【図 8】 実施例 2 の No. 70 による永久磁石の B、Al、Cu、Zr、Co、Nd、Fe および Pr の各元素のマッピング像 ( $30\mu m \times 30\mu m$ ) を示している。

【図 9】 実施例 2 の No. 70 による永久磁石の EPMA ライン分析のプロファイルの一例を示している。

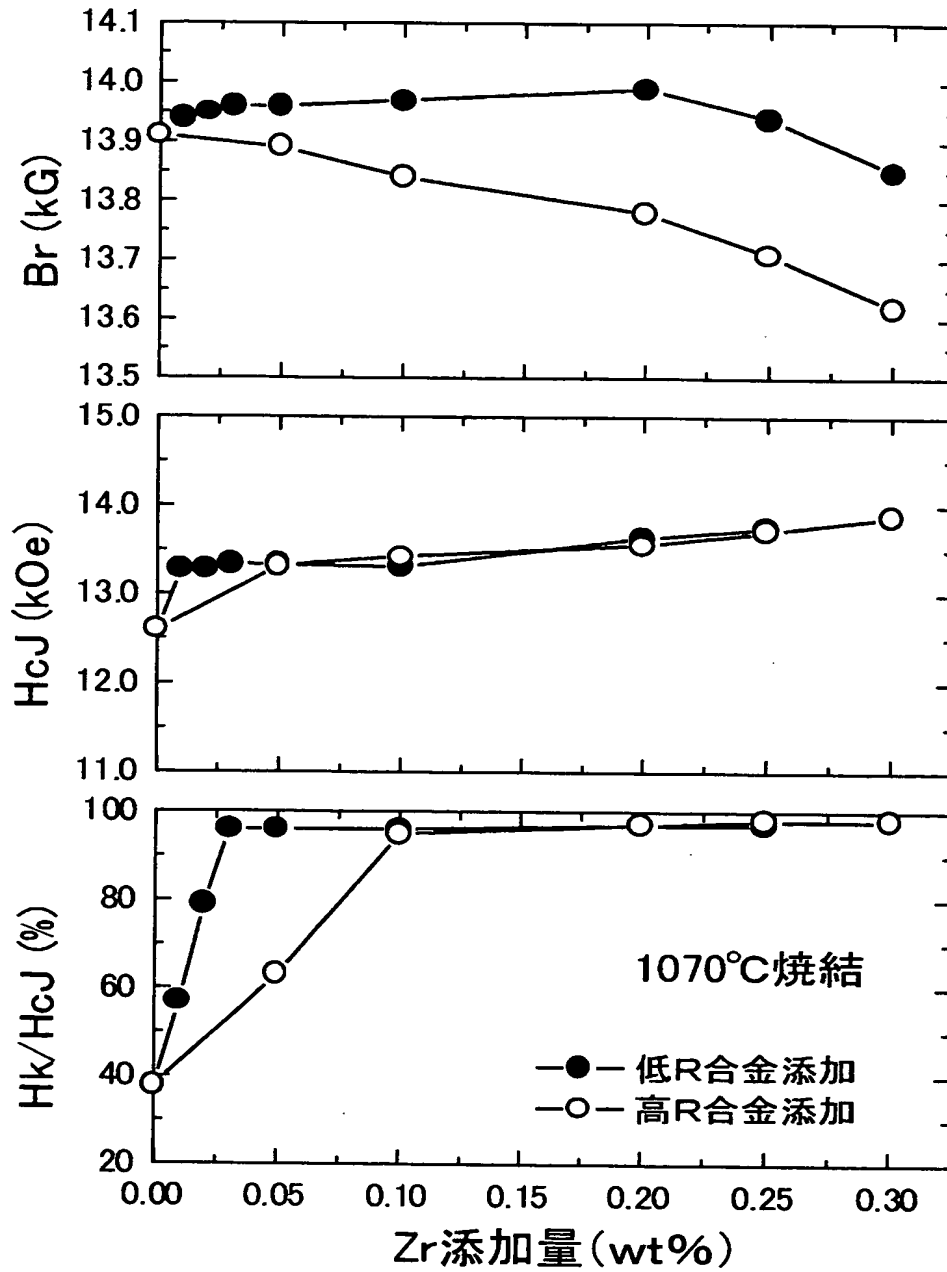
【図 10】 実施例 2 の No. 70 による永久磁石の EPMA ライン分析のプロファイルの他の例を示している。

【図 11】 実施例 2 における  $Zr$  添加量、焼結温度および角形比 ( $H_k / H_c J$ ) との関係を示すグラフである。

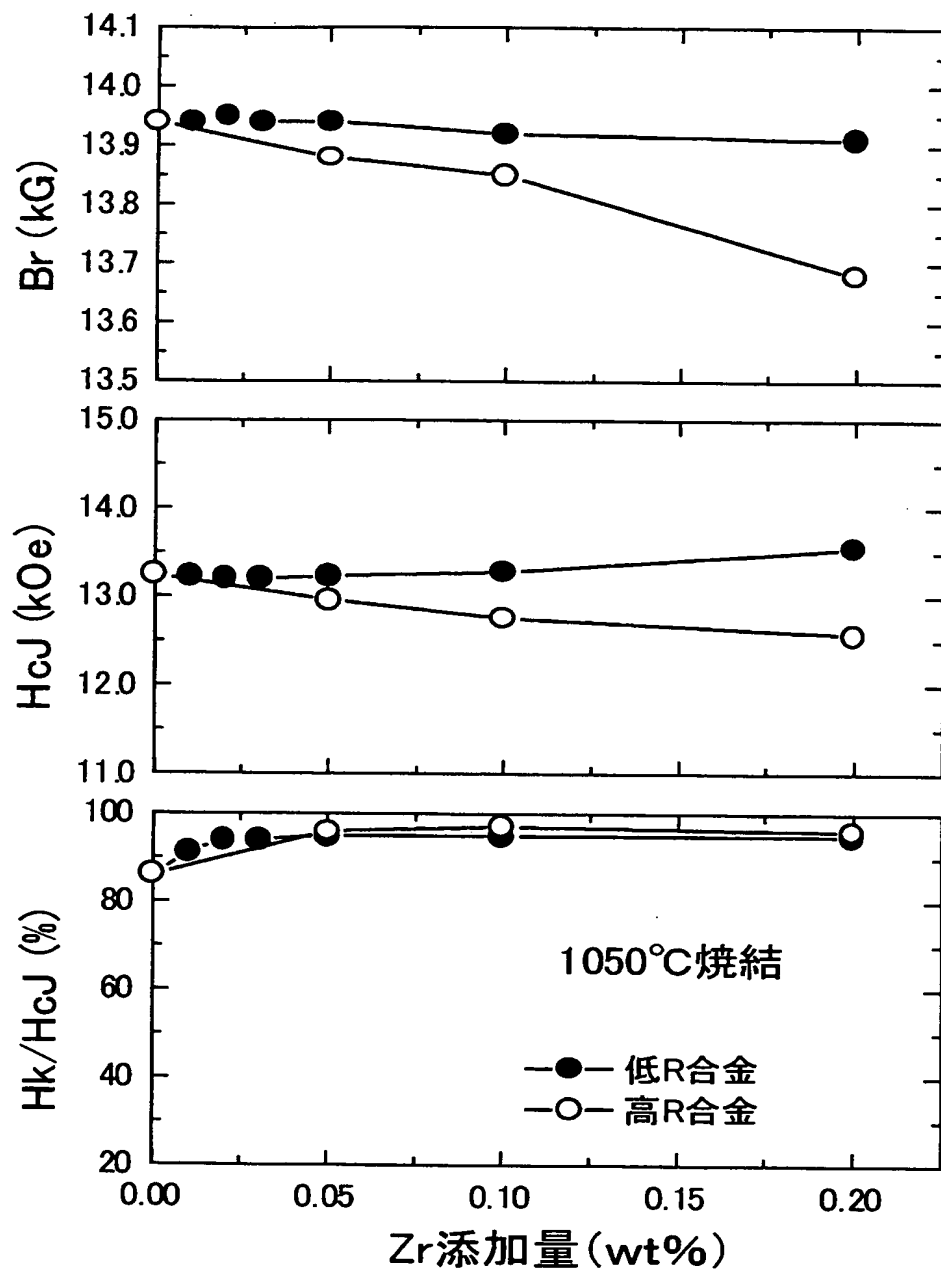
【書類名】

図面

【図 1】

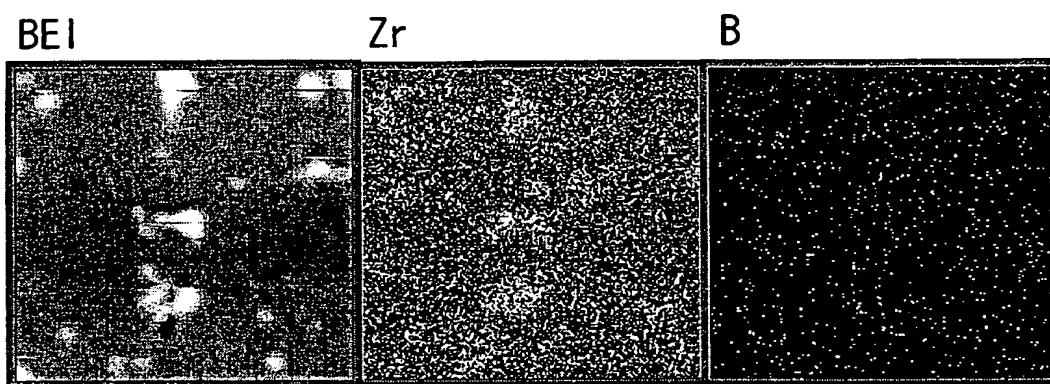


【図 2】



【図 3】

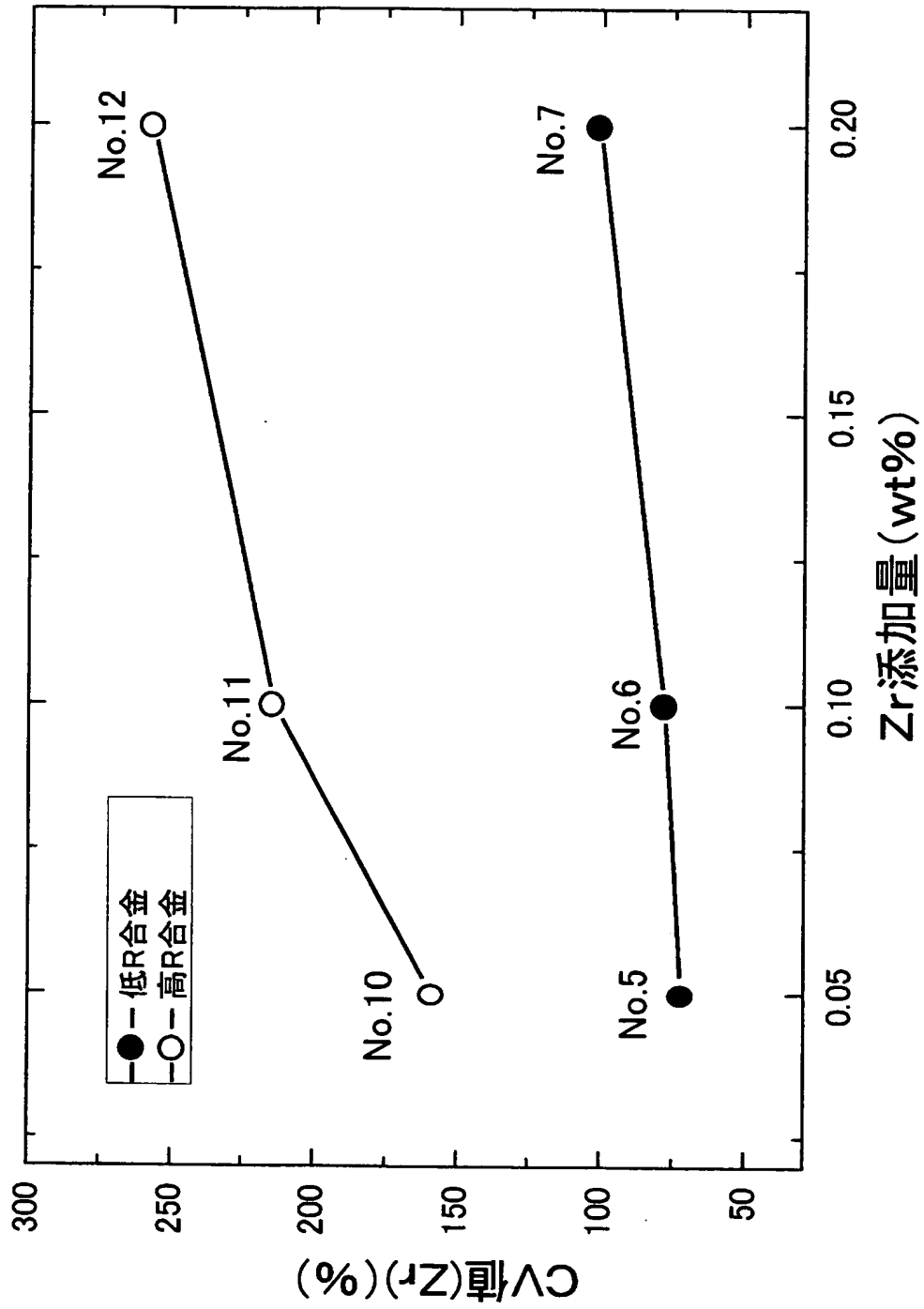
(a)



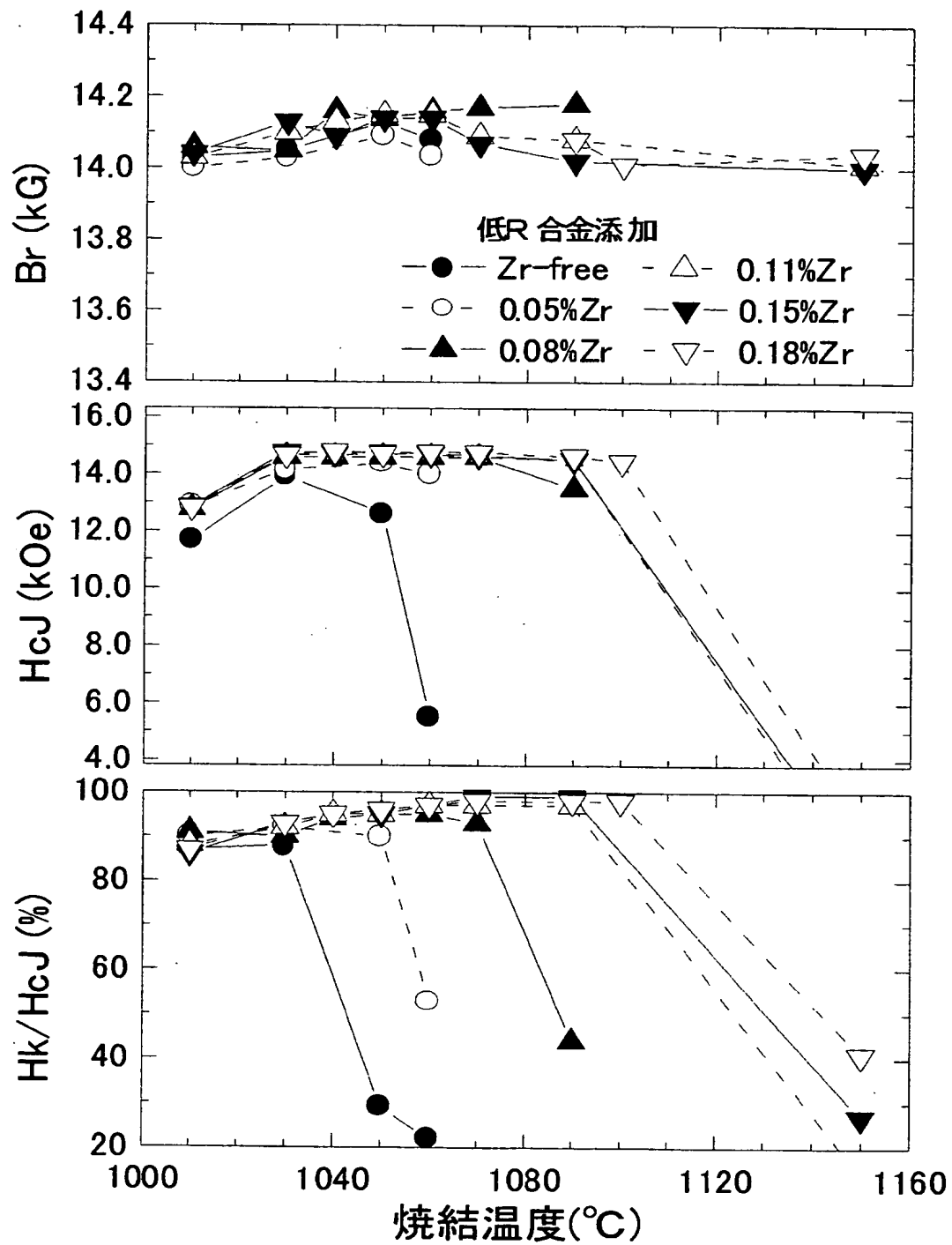
(b)



【図 4】



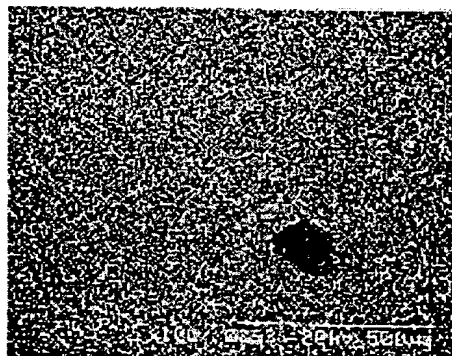
【図 5】



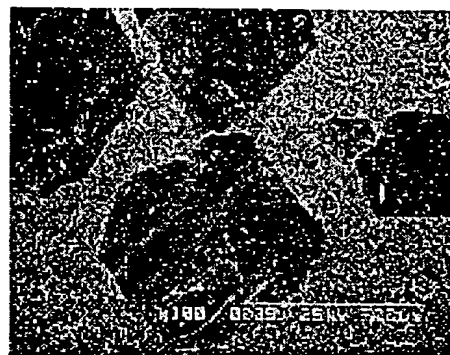


【図 6】

No. 37 1030°C Zr-free



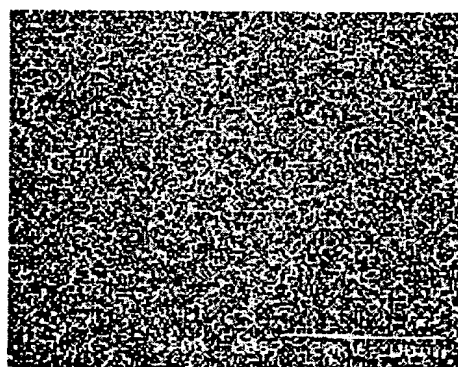
No. 39 1060°C Zr-free



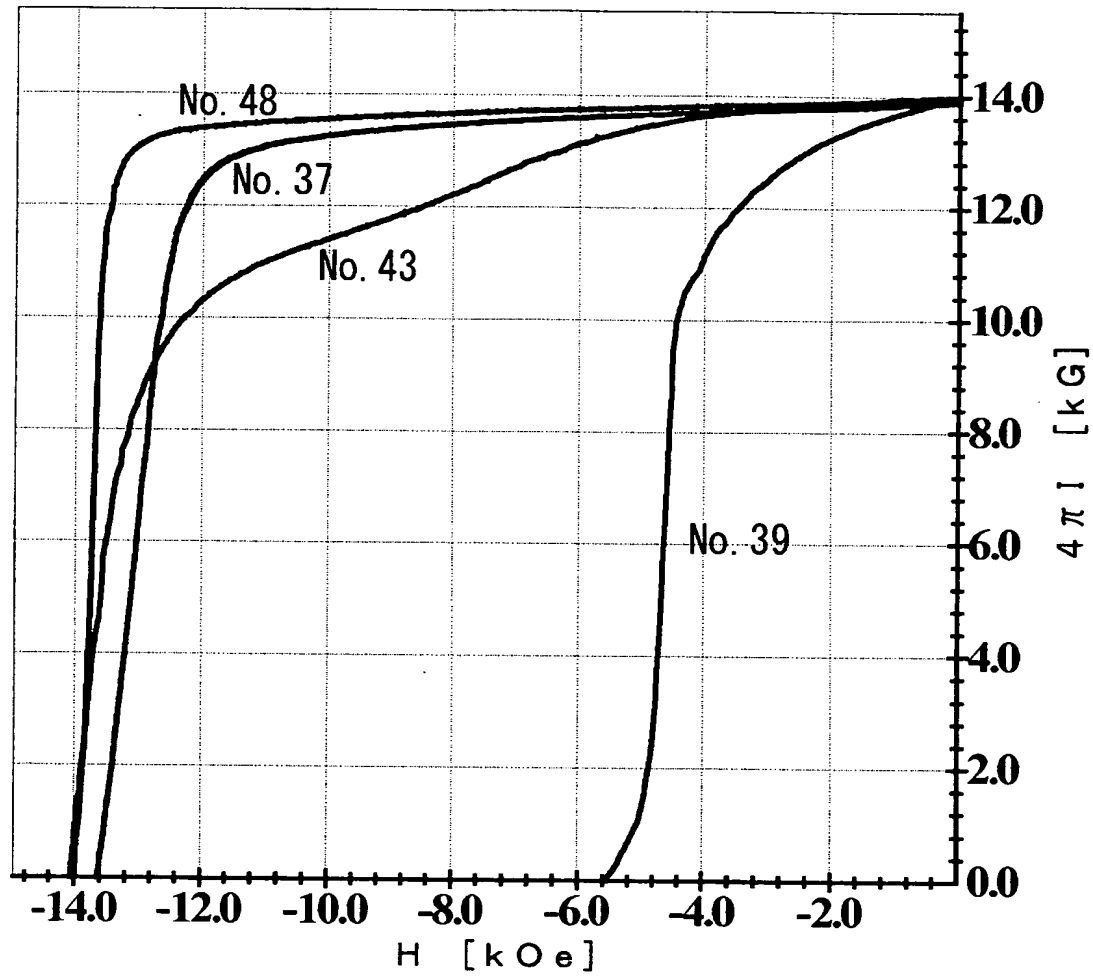
No. 43 1060°C 0.05%Zr



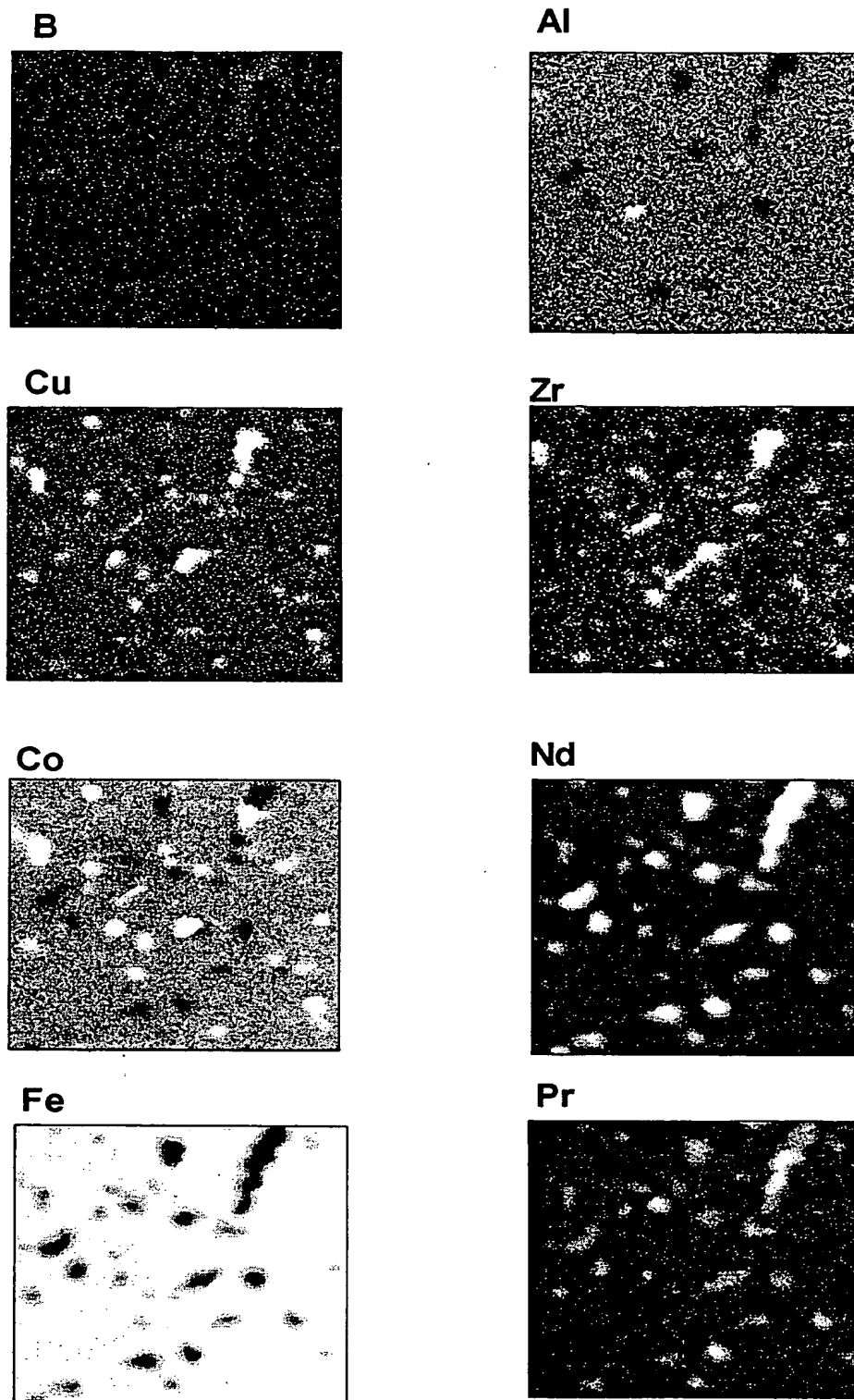
No. 48 1060°C 0.08Zr



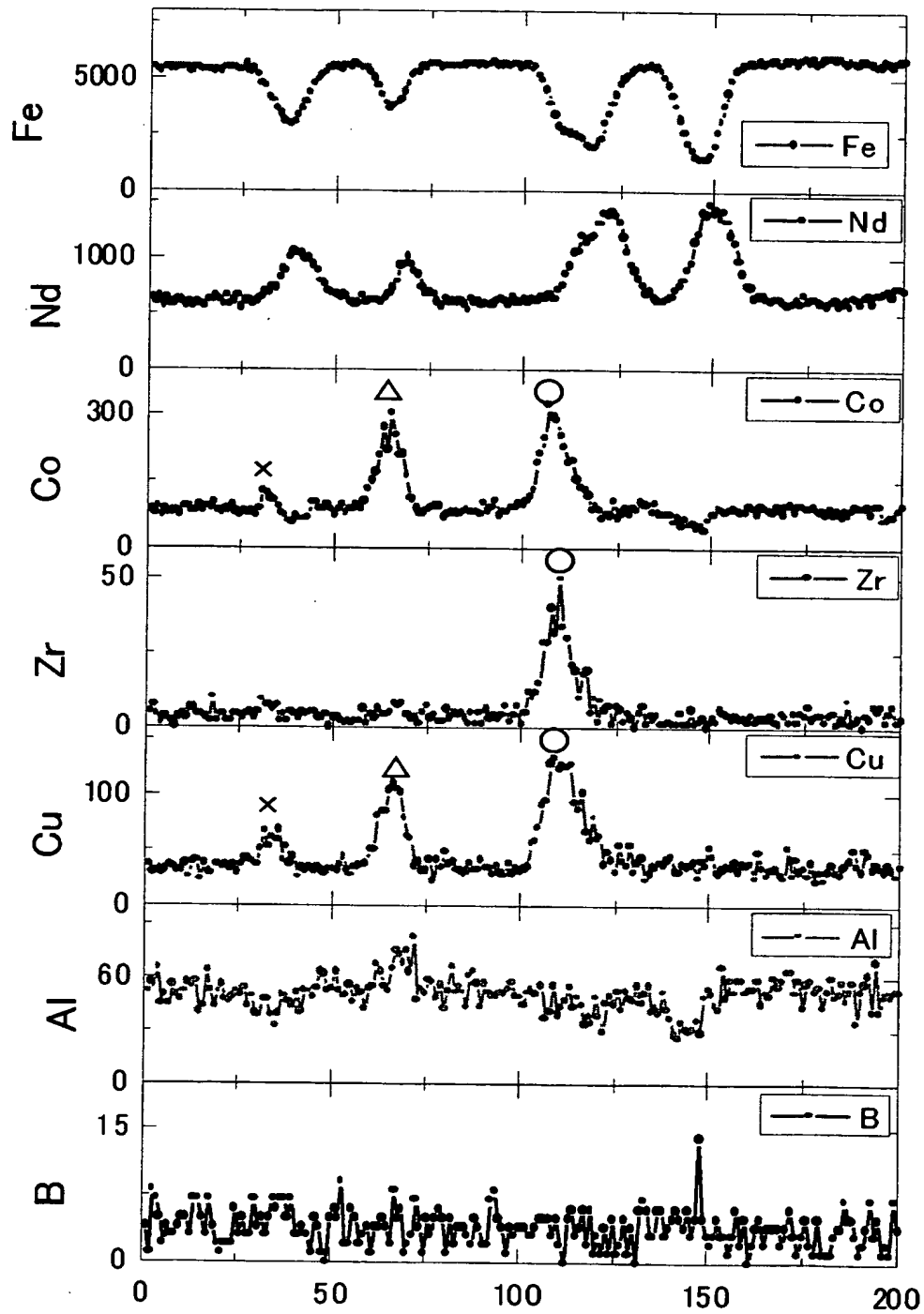
【図 7】



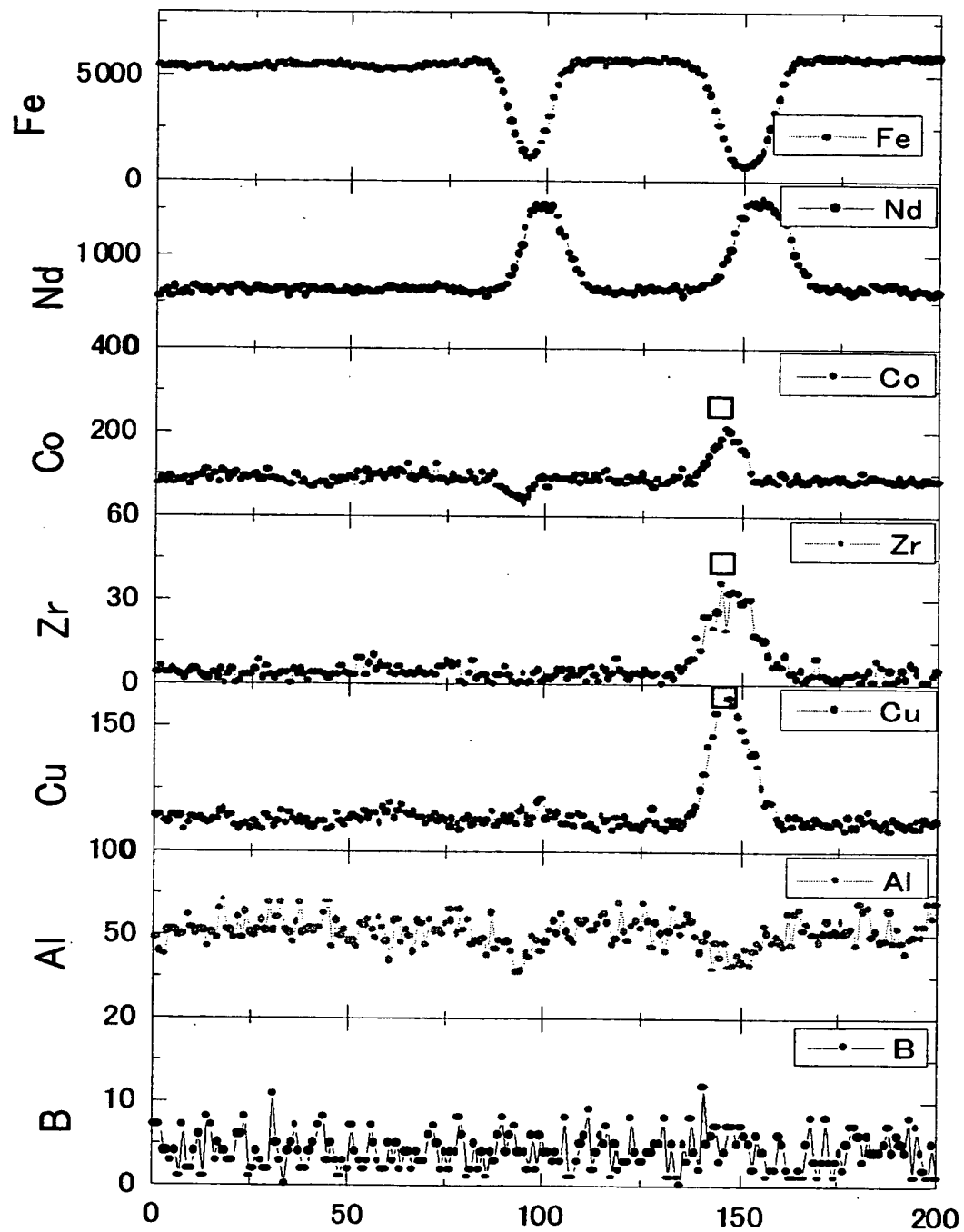
【図 8】



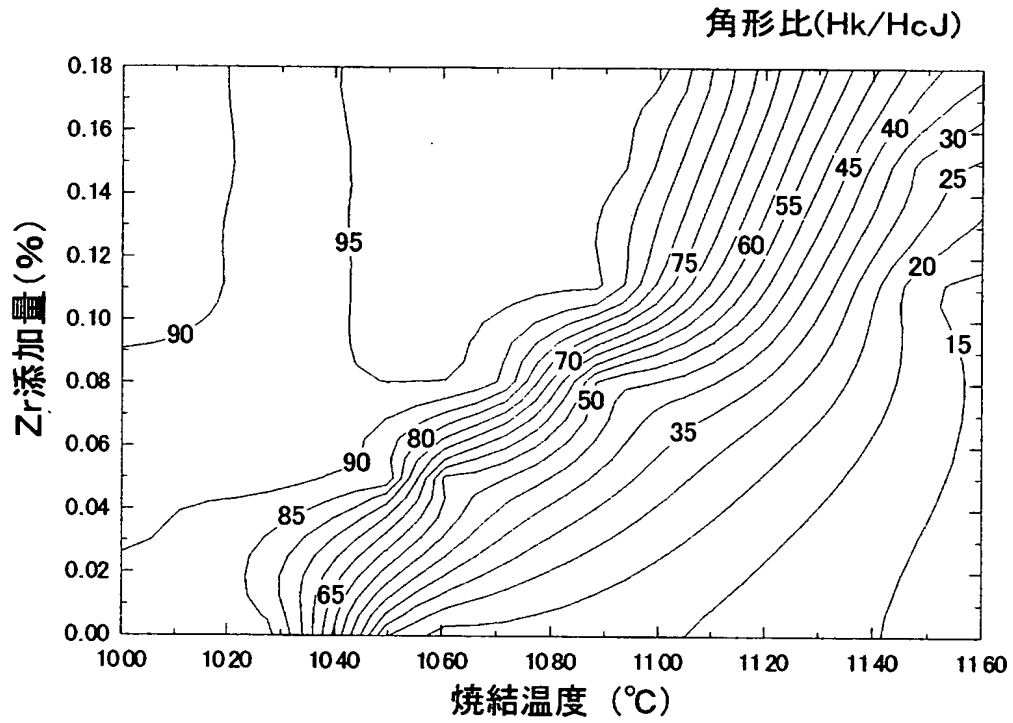
【図 9】



【図10】



【図 11】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 磁気特性の低下を最小限に抑えつつ粒成長を抑制し、かつ焼結温度幅を改善できる R-T-B 系希土類永久磁石を提供する。

【解決手段】 本発明の R-T-B 系希土類永久磁石は、R: 25~35 wt% (ただし、R は Y を含む希土類元素の 1 種または 2 種以上)、B: 0.5~4.5 wt%、Al および Cu の 1 種または 2 種: 0.02~0.5 wt%、Zr: 0.03~0.25 wt%、Co: 2 wt% 以下 (0 を含まず)、残部実質的に Fe からなる組成を有する焼結体からなる。この焼結体は、Zr の分散度合いを示す変動係数 (CV 値) が 130 以下であり、また、Cu、Co および R からなるグループの少なくとも一つの元素と Zr とがともにリッチな領域を含む粒界相を備えている。

【選択図】 図 8



特願 2002-287033

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000003067]

1. 変更年月日

1990年 8月30日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名

ティーディーケー株式会社

2. 変更年月日

2003年 6月27日

[変更理由]

名称変更

住 所

東京都中央区日本橋1丁目13番1号

氏 名

TDK株式会社